

Ab initio studies of the molecular structures and nuclear spin-spin coupling constants for organolithium compounds

| | |
|------|---|
| 著者 | Koizumi Terutake |
| 内容記述 | Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1363, 1995.3.23 |
| 発行年 | 1995 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/5181 |

| | |
|-------------|--|
| 氏 名(本 籍) | こ いずみ てる たけ 小 泉 輝 武 (静 岡 県) |
| 学 位 の 種 類 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第 1,363 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 7 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 審 査 研 究 科 | 化 学 研 究 科 |
| 学 位 論 文 題 目 | Ab Initio Studies of the Molecular Structures and Nuclear Spin-spin Coupling Constants for Organolithium Compounds (有機リチウム化合物の構造と核スピン結合定数の理論的研究) |
| 主 査 | 筑波大学教授 理学博士 菊 池 修 |
| 副 査 | 筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一 |
| 副 査 | 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘 |
| 副 査 | 筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一 |

論 文 の 要 旨

有機リチウム化合物は、特異的反応選択性を持つ反応試薬として広範に用いられている試薬である。近年 NMR 法の発展により、溶液中におけるリチウム原子と典型元素とのスピンスピンカップリングが観測されるにつれ、有機リチウム化合物の溶液中の構造と会合状態、さらに金属原子とアニオン中心原子との結合の性質の解明に注目が集まっている。

本論文は、アルキルリチウム、リチウムアミド、リチウムホスフィド、シリルリチウムなど、種々の有機リチウム化合物の単量体および多量体についてスピンスピン結合定数を ab initio 分子軌道法により精度よく計算し、エネルギー計算と併用することにより、溶液中における構造を明らかにしている。

第 1 章は序論で、有機リチウム化合物に対する最近の研究動向について言及し、スピンスピン結合定数 J 値の高い信頼性を持って算出する理論的研究の必要性を強調している。

第 2 章は計算方法を述べている。核スピン結合定数計算は自己無撞着摂動法 (SCPT 法) を用いている。ab initio 計算における基底関数系は NID1-4、MIDI-4* を用いているが、Li 原子の結合状態を調べる目的で Li^+ イオンに相当する基底関数 Li(31) による計算も行っている。

第 3 章は $\text{Li}-\text{C}$ 結合を持つアルキルリチウムの単量体と多量体についての計算結果を議論している。メチルリチウム単量体の J 値の計算値は溶媒分子と Li 原子の相互作用に大きく依存し、溶媒分子を 3 分子配位させることにより、計算値は大きく減少し、実験値と極めてよく一致した。 J 値を各原子軌道の寄与に分解するなどして解析することにより、この変化が溶液中におけるアルキルリチウ

ムの分子構造の変化に起因するのではなく、溶液中におけるLi-C結合がイオン性を持つことに起因することを示した。また、メチルリチウム多量体のJ値はC原子と結合しているLi原子の数に反比例することを示した。このことは実験結果から経験的に予測されていたが、ab initio 計算によって理論的に支持する結果を得た。

第4章では塩素置換アルキルリチウムおよびSH基置換アルキルリチウムについて18種類の構造を取り上げ、溶液中における構造を検討している。 Cl_3CLi は溶液中において典型的な C_{3v} 構造を持つこととはじめて予測したが、これはエネルギー計算だけによる従来の方法では得られなかった結論である。

第5章ではN-Li結合を持つリチウムアミドの単量体、多量体およびLiClとの混合会合体として7種類、第6章ではP-Li結合を持つホスフィドについては6種類、第7章ではSi-Li結合を持つシリルリチウムについて6種類についてJ値を計算し溶液中で観測されているJ値と比較検討した。有機リチウム単量体の結合定数はLi原子に溶媒分子を配位させることにより正しく計算されること、多量体ではNMR実験から予測されている構造がおおむね正しいこと、C-Si融合ではイオン性が重要であることなど、有機リチウム化合物の溶液中における構造に関して重要な知見を得た。

審 査 の 要 旨

この論文では、エネルギー最適化計算とともにスピンスピン結合定数をab initio分子軌道計算に基づいて精度良く計算することにより、最近注目されている有機リチウム化合物の溶液中における構造を明らかにした。リチウム原子を含む種々のタイプの結合を多数取り上げることにより、反応試薬として重要な有機リチウム化合物の構造と化学結合の特徴を明らかにした。ここで用いたab initio SCPT法、溶液中の溶質-溶媒相互作用を取り入れることにより、これまでの方法に比べて極めて精度良くスピンスピン結合定数を予測できることを示しており、この方法は今後広く応用される可能性があり、本研究は理論化学分野の研究の発展に大きく貢献する。また、多くの有機リチウム化合物について計算結果と実験結果との比較検討を行っており、本論文で示された理論的研究結果はNMR実験分野の発展に寄与するところも大きい。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認める。